



(12) **Offenlegungsschrift**
(11) **DE 3522427 A1**

(51) Int. Cl. 4:
C01G 23/04

C 23 C 14/06
C 23 C 16/34
C 09 K 13/04
C 23 C 14/34
H 01 C 7/00
H 05 K 1/09
G 01 B 7/18
G 01 L 1/22
G 01 L 9/04
G 01 K 7/16
H 01 L 23/48

DE 3522427 A1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:

Müller, Jörg, Prof.Dr.-Ing., 2110 Buchholz, DE;
Fischer, Helmut, Dipl.-Ing., 2100 Hamburg, DE

(72) Erfinder:

gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Titanoxinitritidschicht für Sensoranwendungen

Die elektrischen Eigenschaften von Titanoxinitritidschichten lassen sich durch Beimengungen von Stickstoff und Sauerstoff in die Abscheideatmosphäre gezielt verändern. Damit ist es insbesondere möglich, den spezifischen Widerstand, dessen Temperaturkoeffizienten (TCR) sowie den Dehnungsfaktor sowie dessen Temperaturkoeffizienten (TCK) gezielt zu verändern. Besonders wichtig ist, daß der TCR sowohl positiv (PTC) wie negativ (NTC), als auch verschwindend klein sein kann. Damit eignet sich das Material besonders als Widerstand für Temperaturmessung und Heizung (PTC bzw. NTC) wie auch bei $TCR \approx 0$ wegen des zusätzlich hohen Dehnungsfaktors als Material für Dehnungsmeßstreifen, z. B. für die Druck- und Kraftmessung. Wegen der guten Temperaturbeständigkeit gilt das bis zu hohen Temperaturen.

DE 3522427 A1

1. Titanoxinitridschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Titanoxinitrid hinsichtlich seiner elektrischen Eigenschaften, nämlich spezifischer Widerstand, Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes, Dehnungsfaktor und Temperaturkoeffizient des Dehnungsfaktors durch gezielte Zugabe von Sauerstoff zu einem Reaktionsgasgemisch, wie es zu die Erzeugung von reinem Titanitrid verwendet wird, und damit der stochiometrischen Zusammensetzung entsprechend TiO_{x+y} mit $1 < x+y < 2$ sich so verändern läßt, daß es für die jeweilige Anwendung vorzugsweise in der Sensorik optimale Eigenschaften aufweist.
2. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1. dadurch gekennzeichnet, daß sich der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes (TCR) von positiven ($\sim 0,3\% / K$ zu negativen $> -1\% / K$) verändern läßt durch zunehmende O_2 -Zufuhr.
3. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sich der TCR auf wenige ppm/K reduzieren läßt und daß das Partialdruckverhältnis von O_2/N_2 bei etwa 10% liegt.
4. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der spezifische Widerstand mit zunehmender Sauerstoffkonzentration in der Schicht sich erhöht von ca. $20\Omega/cm$ bis in den $k\Omega/cm$ Bereich.
5. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Dehnungs-(K)-Faktor von ca. 8 für TiN bis ca. 3 verändern läßt.
6. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich bei einem TCR von etwa Null ein K-Faktor von 4-5 erreichen läßt.
7. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Temperaturkoeffizient des K-Faktors von positiv ($\sim 100\text{ppm}/K$) zu negativen ($-1000\text{ppm}/K$) verändern läßt.
8. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich ein negativer TCK entsprechend dem des Elastizitätsmoduls des jeweiligen Trägermaterials (z.B. $\sim -300\text{ppm}/K$ für Stahl) einstellen läßt und daß damit die Temperaturabhängigkeit des Gesamtsystems reduziert wird.

9. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur reproduzierbaren Herstellung der Reaktionsraum und die Gaszuführung vor Prozeßbeginn weitgehend von Sauerstoff freizumachen sind, vorteilhaft Partialdruck $O_2 \leq 10^{-3}$ Pa.
10. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Sauerstoff- und Stickstoff nur über genau dosierbare Zuführungen zum Reaktionsraum gelangen.
11. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß, um eine TCR dem Betrage nach von kleiner 50ppm einzustellen, eine Regelung des N_2 -Stromes auf ca. 5% und der des O_2 -Stromes auf ca. 0,2% des N_2 -Partialdruckes vorteilhaft ist.
12. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsgase hohe Reinheit aufweisen müssen, vorteilhaft besser als 99,99%.
13. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten durch reaktives HF- oder DC-Magnetronkathodenzerstäuben eines hochreinen Titan-Targets erzeugt werden.
14. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß dazu vorteilhaft ein Argondruck von $2 \cdot 10^{-1}$ Pa, ein N_2 -Druck von $4 \cdot 10^{-2}$ Pa, und ein O_2 -Druck um $4 \cdot 10^{-3}$ Pa eingestellt werden bei einer Sputterrate von ca. $1,5 \mu\text{m}/\text{h}$.
15. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Substrattemperatur bei einigen 100°C , vorteilhaft bei 300°C liegt.
16. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten durch reaktives Verdampfen von Titan hergestellt werden.
17. Titanoxinitridschicht, nach Anspruch 1 bis 12, 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht durch reaktives Ionenplattieren erzeugt wird. .
18. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12, 16, 17, dadurch gekennzeichnet, daß vorteilhaft bei einem N_2 -Druck von 10^{-2} Pa und einem O_2 -Druck um 10^{-3} Pa bedampft wird und das Substrat beheizt wird.

19. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12, 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß zum Verdampfen vorteilhaft eine Elektronenstrahlquelle benutzt wird.
20. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten durch CVD-Verfahren erzeugt werden.
21. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12 und 20, dadurch gekennzeichnet, daß vorteilhaft $TiCl_4$ als Titanquelle verwendet wird.
22. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12, 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß ein Normaldruck-CVD-Verfahren vorteilhaft bei ca. 800 bis 1000°C benutzt wird.
23. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12, 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß ein Niederdruck-CVD-Verfahren vorteilhaft bei ca. 500 - 800°C verwendet wird.
24. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 12, 20 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß ein Plasmaunterstütztes CVD-Verfahren vorteilhaft bei ca. 300 - 500°C verwendet wird.
25. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß sich die physikalischen Daten des Materials auch noch durch Nachtempern einstellen lassen.
26. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß diese Temperung bei oxidierender Atmosphäre zur Erhöhung des Sauerstoffanteils in der Schicht führt und damit die Eigenschaften dieser sauerstoffreichereren Schichten erzielt werden.
27. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß diese Temperung bei reduzierender oder N_2 -Atmosphäre ausgeführt wird und entsprechend sauerstoffärmere Schichten mit ihren Eigenschaften entstehen.
28. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß diese Temperungen bei Temperaturen oberhalb 300°C stattfinden.
29. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Material bis zu Temperaturen von ca. 300°C ohne Passivierung an Luft langzeitstabil ist.
30. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Material bis zu Temperaturen von ca. 600°C im Vakuum langzeitstabil ist.

31. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß das Material durch eine sauerstoffhemmende oder sauerstoffundurchlässige Passivierungsschicht bis zu Temperaturen von ca. 600°C an Luft langzeitstabil ist.
32. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28 und 31, dadurch gekennzeichnet, daß diese Passivierungsschicht vorteilhaft aus Si_3N_4 besteht.
33. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28 und 31, dadurch gekennzeichnet, daß diese Passivierungsschicht vorteilhaft aus SiO_2 besteht.
34. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28 und 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Passivierung aus AlN besteht.
35. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28 und 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Passivierungsschicht vorteilhaft aus Al_2O_3 besteht.
36. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28 und 31, dadurch gekennzeichnet, daß die Passivierungsschicht aus TiO_2 besteht.
37. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28, 31 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Passivierungsschichten mit CVD-Verfahren hergestellt werden..
38. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28, 31 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die Passivierungsschichten mit Sputterverfahren hergestellt werden.
39. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28, 31 und 36, dadurch gekennzeichnet, daß die TiO_2 -Schicht durch thermische Oxidation von $\text{TiO}_{x,y}$ erzeugt wird.
40. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 28, 31, 36 und 39, dadurch gekennzeichnet, daß diese thermische Oxidation vorteilhaft bei Temperaturen um 400°C durchgeführt wird.
41. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, daß die TiON-Schicht beiderseits in die Passivierung eingebettet wird.
42. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß zur Strukturierung des Materials vorteilhaft übliche halbleiter-technologische Prozesse verwendet werden.

43. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, daß zur Strukturierung ein naßchemisches Verfahren verwendet wird.
44. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisches Ätzmittel vorteilhaft eine Mischung aus H_2SO_4 , H_2O_2 und H_2O verwendet wird.
45. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, daß zur Strukturierung Plasmaätzverfahren vorteilhaft mit Freon benutzt werden.
46. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 41 dadurch gekennzeichnet, daß zur Strukturierung Rücksputterverfahren oder Ionenätzen vorzugsweise mit Argon verwendet werden.
47. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 46, dadurch gekennzeichnet, daß zur Kontaktierung in der Halbleitertechnologie übliche Metallisierungen verwendet werden.
48. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß Metallisierung aus Ti Au, TiAg, CrAg, TiPtAu, CrAu, CrPdAg, NiAu, NiAg bestehen.
49. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu Temperaturen von ca. 400°C Platin als Kontaktmaterial verwendet wird.
50. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 47 und 49, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Drahtverbindung Platindrähte angeschweißt werden.
51. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 46 und 49, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Drahtverbindungen AgPd-Drähte mit Thermokompressionen angeschweißt werden.
52. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 47 und 49, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Drahtverbindungen Nickeldrähte angeschweißt werden.
53. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 47, dadurch gekennzeichnet, daß für Temperaturen oberhalb 400°C im Vakuum Nickelschichten als Metallkontakt aufgebracht werden.

54. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 47 und 53, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Drahtverbindungen Ni-Drähte angeschweißt werden.
55. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 47 und 53, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung von Drahtverbindungen Platindrähte angeschweißt werden.
56. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 3, 5 bis 55, dadurch gekennzeichnet, daß das Material zur Herstellung von Dehnungsmeßstreifen (DMS) verwendet wird.
57. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 3, 5 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß diese DMS für die Kraftmessung verwendet werden.
58. Titanoxinitridschicht nach Anspruch, 1 bis 3 und 5 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß die DMS zur Druckmessung verwendet werden.
59. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 3 und 9 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Material temperaturunabhängige Widerstände hergestellt werden.
60. Titanoxinitridschicht nach Anspruch, 1,2, 9 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Material Widerstände zur Temperaturmessung mit positiven Temperaturkoeffizienten hergestellt werden.
61. Titanoxinitridschicht nach Anspruch, 1, 2, 9 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Material Widerstände zur Temperaturmessung mit negativen Temperaturkoeffizienten hergestellt werden.
62. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 3 und 9 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Material Leiterbahnen für Dünnschichtschaltungen hergestellt werden.
63. Titanoxinitridschicht nach Anspruch, 1 bis 3 und 9 bis 56, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Material Heizwendel für Dünnschichtschaltungen hergestellt werden.
64. Titanoxinitridschicht nach Anspruch, 1 bis 3 , 9 bis 56 und 63, dadurch gekennzeichnet, daß diese Heizwendel vorteilhaft für die Beheizung von Halbleitergassensoren eingesetzt werden.
65. Titanoxinitridschicht nach Anspruch 1 bis 64, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicken des Material vorzugsweise 0,1 bis 5µm dick sind.

7
Prof. Dr. Jörg Müller
Dipl.-Ing. H. Fischer

Patentanmeldung

~~Titanoxinitrid als Sensormaterial~~ Titanoxinitridschicht für Sensoranwendungen

Die Erfindung betrifft ein Material, das sich aus den Elementen Titan, Sauerstoff und Stickstoff (TiO_xNy) zusammensetzt und je nach deren relativen Volumenanteilen unterschiedliche Eigenschaften aufweist, die das Material vorteilhaft für verschiedene Sensoranwendungen verwendbar macht.

μ
Titannitrid (TiN) ist als tribologische Schicht hoher Härte z.B. für Werkzeugbeschichtungen (spanabhebende Werkzeuge) bekannt (z.B. [1,2]). Weiterhin läßt es sich wegen der kleinen Diffusionskoeffizienten, die viele Elemente in diesem Material aufweisen (z.B. Pt, Au, B, P), auch als hochtemperaturstabile Diffusionsbarriere z.B. in der Halbleitertechnik zur gezielten Einstellung von Dotierungen und für Metall-Halbleiterkontakte verwenden [3-6]. Zudem weist TiN einen kleinen spezifischen Widerstand auf ($20-50\sqrt{\Omega} \text{ cm}$) und hat einen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (TCR) von ca. $0,3\%/\text{K}$, der dem von Metallen entspricht.

μ
Die vorliegende Erfindung nutzt den Effekt, daß durch gezielte Substitution eines Teiles der Stickstoffatome im TiN durch Sauerstoff entsprechend TiO_xNy mit $1 \leq x + y \leq 2$ sich die elektrischen Eigenschaften des Materials definieren verändern lassen. Diese Veränderungen betreffen folgende Eigenschaften:

1. Der spezifische Widerstand des Materials erhöht sich mit zunehmenden Sauerstoffanteil (von ca. $20\sqrt{\Omega} \text{ cm}$ (TiN) auf $k\sqrt{\Omega} \text{ cm}$ bei TiO_2)
2. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes (TCR) wechselt mit zunehmendem Sauerstoffanteil von positiven ($+ 0,3\%/\text{K}$) auf negative Werte ($> -1\%/\text{K}$)

Damit lassen sich gegenüber dem Stand der Technik, wie er durch eine Vielzahl von Materialien vertreten wird wie z.B. Pt für die Temperaturmessung mit positiven TCR, Konstantan oder CrSi für temperaturabhängige Widerstände und Dehnungsmeßstreifen, halbleitende Materialien wie Metalloxide oder Silizium und Germanium mit negativen TCR für Anwendungen für Temperaturregelungen, mit einem Material alle diese Eigenschaften durch geringfügige Variation der Abscheideparameter erreichen. Gleichzeitig weist dieses Material den Vorteil auf, daß es für verschiedene Anwendungen bis zu höheren Temperaturen ($> 200^{\circ}\text{C}$) beständig ist, was beispielsweise für Dehnungsmeßstreifen z.B. für Drucksensoren technisch besonders interessant ist. Damit öffnet sich ein weiterer Anwendungsbereich z.B. in der Druckmessung bei der Hydraulik und in der Motorenüberwachung.

Entgegen den in der Literatur angegebenen Deutungen dieser Effekte, die dies als Veränderung der Titan-Stickstoff-Stöchiometrie beschreiben (z.B. [7,8]) ist dafür allein der eingebaute Sauerstoff verantwortlich. In den genannten Zitaten wurde er möglicherweise prozeßbedingt eingebaut, ohne erkannt zu werden.

Zur Verdeutlichung zeigt Bild 1 den Verlauf vom spezifischen Widerstand und Temperaturkoeffizient als Funktion der Stickstoffkonzentration im Reaktionsgas, wenn als Darstellungsverfahren reaktives Sputtern vom Titantarget eingesetzt wird.

Vergleichbare Verläufe erhält man, wenn die Stöchiometrie in anderen Darstellungsverfahren wie reaktivem Dampfen, Ionenplattieren oder in CVD-Verfahren verändert wird.

Fügt man bei konstanter Stickstoff-Konzentration dem Reaktionsgas unterschiedliche Mengen Sauerstoff hinzu (besonders interessant ist der Bereich um 10% O₂), so erhält man spezifische Widerstände und Temperaturkoeffizienten, wie sie in Bild 2 dargestellt sind. Bemerkenswert ist der Nulldurchgang des Temperaturkoeffizienten, der es erlaubt, Widerstände mit positivem (PTC), negativen (NTC) als auch verschwindendem TCR zu erzeugen. Zudem lässt sich der spezifische Widerstand selbst um Größenordnungen verändern.

Für die Anwendung für Sensoren sind folgende weitere physikalische Eigenschaften von Bedeutung

- Die Langzeitstabilität der elektrischen Daten auch bei hohen Temperaturen; TiON-Schichten sind bis ca. 300°C an Luft, bis 600°C im Vakuum langzeitstabil, d.h. die physikalischen Eigenschaften bleiben konstant. Für Temperaturen oberhalb 300°C kann durch eine sauerstoffhemmende oder sauerstoffundurchlässige Passivierung eine Oxidation des TiON an Luft verhindert werden. Damit ist auch an Normalatmosphäre ein Einsatz bei hohen Temperaturen möglich. Vorteilhaft ist es hier z.B. Si₃N₄, SiO₂, Al₂O₃ oder AlN als Passivierung zu verwenden. Vorteilhaft kann es auch sein, TiON-Schichten beiderseitig in solche Passivierungsschichten einzubetten, um eine Verunreinigung der Schichten zu verhindern.
- der Dehnungsfaktor (K-Faktor) für die Anwendung des Materials als Dehnungsmeßstreifen z.B. [9]
Bei reinem TiN lässt sich ein Dehnungsfaktor (K-Faktor) von ca. 8 gegenüber dem Geometriefaktor 2 der meisten Metalle erreichen. Durch Zugabe von Sauerstoff verringert er sich, um bei einem TCR von $-50\text{ppm} \leq \text{TCR} \leq +50\text{ppm}$, wie er reproduzierbar erzielbar ist, gemäß Bild 3 ca. 4 zu erreichen. Ein TCR von etwa Null wird für Kraft- und Druckaufnehmer angestrebt, um das Meßsignal durch den Temperaturgang des Widerstandes nicht zu verfälschen.
- der Temperaturkoeffizient des Dehnungsfaktors (TCK) liegt im technisch interessanten Bereich und kann eingestellt werden.
Er liegt bei einem TCR von ca. $\pm 50\text{ppm}$ bei ca -300 bis -500 ppm/K und kompensiert damit den Temperaturgang des Elastizitätsmoduls üblicher DMS-Trägermaterialien (z.B. Stahl, CuBe $\sim -300\text{ppm/K}$). Durch Temperiern lässt sich der TCK optimieren.

- der thermische Ausdehnungskoeffizient α_{th} bleibt dem von Metallen sehr nahe, was besonders für Hochtemperaturanwendungen der TiO_xN_y -Schichten auf Metallträgern bedeutungsvoll ist.

Wegen seiner guten chemischen und thermischen Beständigkeit ist TiO_xN_y auch in ungünstiger Umgebung geeignet. Als Anwendung lassen sich folgende Bereiche angeben:

1. Druck- und Kraftmessung

Dehnungsmeßstreifen aus TiO_xN_y mit einem K-Faktor im Bereich von 2-8 bei $/TCR \leq 50$ ppm mit K-Faktor um 4 und $TCK \sim -300$ ppm auch oberhalb $200^\circ C$

2. Für Temperaturmessung

TCR positiv oder negativ je nach gewünschter Höhe und Verlauf mit paralleler Einstellung des spezifischen Widerstandes

3. Hochtemperaturfeste und mechanisch und chemisch widerstandsfähige Leiterbahnen für Dünn- und Dickschichtschaltungen

4. Heizwendel für Dünn- und Dickschichtschaltungen z.B. für chemische Sensoren.

Um die o.g. spezifischen Eigenschaften des TiO_xN_y zu erreichen, muß das Darstellungsverfahren folgende Kriterien erfüllen:

1. Reduzierung des Sauerstoffpartialdruckes in der Apparatur inclusive der gasführenden Systeme vor Beginn des Prozesses, vorteilhaft auch unter 10^{-2} Pa.
2. Definierte Zugabe der den Stickstoff liefernden Komponente im Reaktionsgas auf eine relative Partialdruckabweichung von $\sim 5\%$
3. Definierte Zugabe des Sauerstoffs im Reaktionsgas auf ca. 0,2% des Stickstoffpartialdruckes
4. Verwendung hochreiner Reaktionsgase, vorteilhaft 5-Neuner

Folgende Herstellungsverfahren für TiO_xN_y sind vorteilhaft

1. Reaktives Sputtern

Dem Sputtergas, vorzugsweise Argon (Druck z.B. 0,2 Pa) wird Stickstoff vorteilhaft mit einem Partialdruck von ca. $4 \cdot 10^{-2}$ Pa zugegeben. Zur Einstellung eines TCR von etwa Null wird ca. $4 \cdot 10^{-3}$ Pa C_2 hinzugefügt. Als Targetmaterial wird vorteilhaft Titan verwendet, die Sputterrate (OC oder HF) beträgt ca. $1,8 \mu m$ 1h. Das Substrat wird vorteilhaft auf ca. $300^\circ C$ erwärmt

2. Reaktives Dampfen und Ionenplattieren

Titan wird vorteilhaft mit einer Elektronenstrahlkanone verdampft in einer Atmosphäre von N_2 und O_2 von ca. 10^{-2} bzw. 10^{-3} Pa.

3. Pyrolytisches Abscheiden (CVD)

Wegen der hohen Anforderungen an die definierte Sauerstoffzugabe sind Niederdruck- und Plasma-CVD-Verfahren zu bevorzugen. Bei genügender Spülung, vorteilhaft mit H_2 , des Reaktionsraumes kann aber auch bei Normaldruck gearbeitet werden. Vorteilhaft sind Abscheidetemperaturen von 500 bis 900°C mit Reaktionsgasen von NH_3 (Stickstoffquelle) oder N_2 und O_2 sowie z.B. $TiCl_4$ als Titanquelle.

Das Verhältnis der Partialdrücke von Stickstoff/Sauerstoff ist entsprechend zu wählen. Für den beabsichtigten Einsatz sind optimale Schichtdicken von 0,1 bis 5µm vorteilhaft.

Zur Strukturierung der Schichten eignen sich übliche naß- und trockenchemische Verfahren wie:

Naßchemisches Ätzen,

vorteilhaft z.B. mit H_2SO_4 , H_2O_2 und H_2O ,

Plasma Ätzen,

vorteilhaft mit Freon,

Rückputtern und Ionenätzen,

vorteilhaft mit Argon.

Als Maskierung werden z.B. in der Halbleitertechnik übliche Verfahren verwendet.

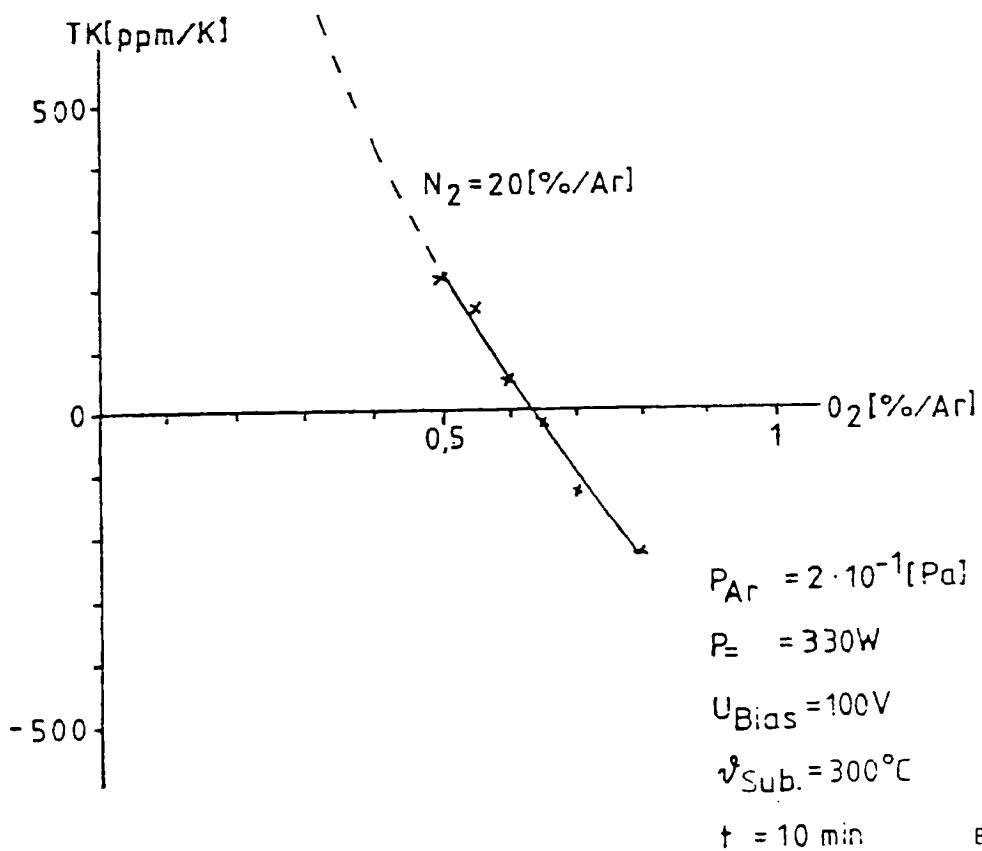
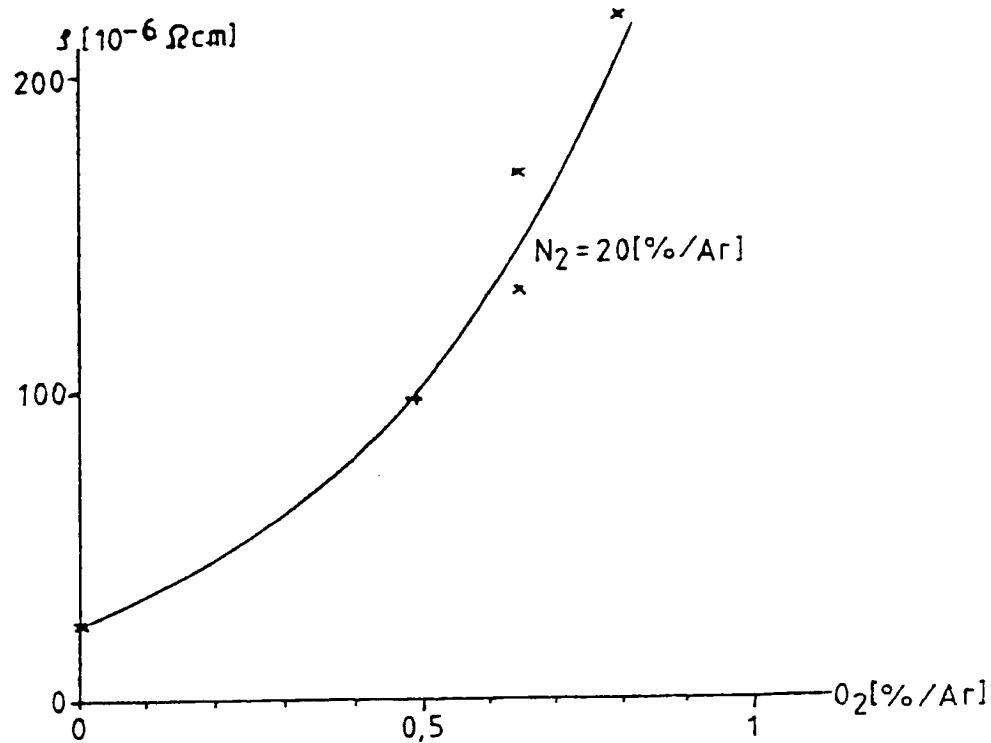
Kontaktiert werden kann TiON mit beliebiger Zusammensetzung vorteilhaft mit üblichen Metallkontakten, wie sie auch in der Halbleitertechnik üblich sind wie TiAu, TiPtAu, CrPdAg, CrAu, TiAg, CrAg, NiAu, NiAg.

Für Temperaturen bis 500°C ist Platin allein, auch bei atmosphärischer Umgebung, im Vakuum ist Ni bis über 600°C vorteilhaft. Zur Kontaktierung für hohe Temperaturen eignen sich vorteilhaft das Thermokompressionsbonden mit AgPd auf Pt oder Spalschweißen mit Pt- bzw. Ni-Drähten auf Pt bzw. Ni.

Je nach TCR und K-Faktor eignen sich solche Schichten vorteilhaft für Dehnungsmeßstreifen (TCR≈0) oder Widerstände mit positivem oder negativem Temperaturkoeffizienten zur Temperaturmessung. Außerdem eignen sie sich vorteilhaft für die Herstellung von Leiterbahnen hoher mechanischer Stabilität sowie als Material für Heizwendel, wie sie beispielsweise vorteilhaft für Halbleitergassensoren benötigt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H.E. Hintermann
Verschleiß- und Korrosionsschutz durch CVD- und PVD-Überzüge
VDI Berichte Nr. 333, 1979, S. 53-67
- [2] U. König, K. Dreyer, N. Rüter, J. Kolaska H. Grewe
Stand und Perspektive bei der chemischen und physikalischen
Abscheidung von Hartstoffen auf Hartmetallen
- [3] M. Wittmer
High-temperature contact structure for silicon semiconductor
devices
Appl. Phys. Lett. 37, 6, 1980, S. 540-542
- [4] S. Kanamori, T. Matsumoto
Suppression of platinum penetration failure in Ti/Pt/Au beam
lead metal systems using a TiN diffusion barrier
Thin Solid Films 110, 1983, S 205-213
- [5] M.F. Zhu, A.W. Hamdi, M.-A. Nicolet, J.L. Tandon
Stable ohmic contact to GaAs with TiN diffusion barrier
Thin Solid Films 119, 1984, S. 5-9
- [6] C.Y. Ting
TiN as a high temperature diffusion barrier for arsenic and
boron
Thin Solid Films 119, 1984, S. 11-21
- [7] K.Y. Ahn, M. Wittmer, C.Y. Ting
Investigation of TiN films reactively sputtered using a sputter
gun
Thin Solid Films 107, 1983, S. 45-55
- [8] J.G. Lemperiere, J.M. Poitevin
Influence of the nitrogen partial pressure on the properties
of d.c.-sputtered titanium and titanium nitride films
Thin Solid Films, 111, 1983, S. 339-351
- [9] W. Heywang
Sensorik, in der Reihe Halbleiterelektronik Bd. 17
Springer Verlag, Berlin, 1984 , S. 114 ff.



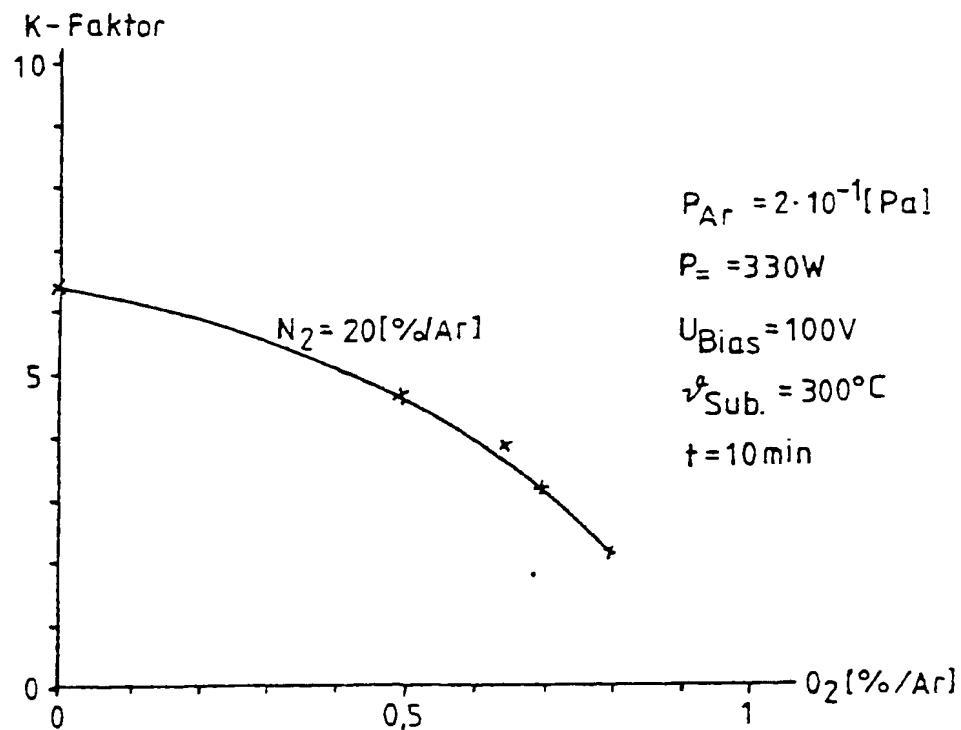
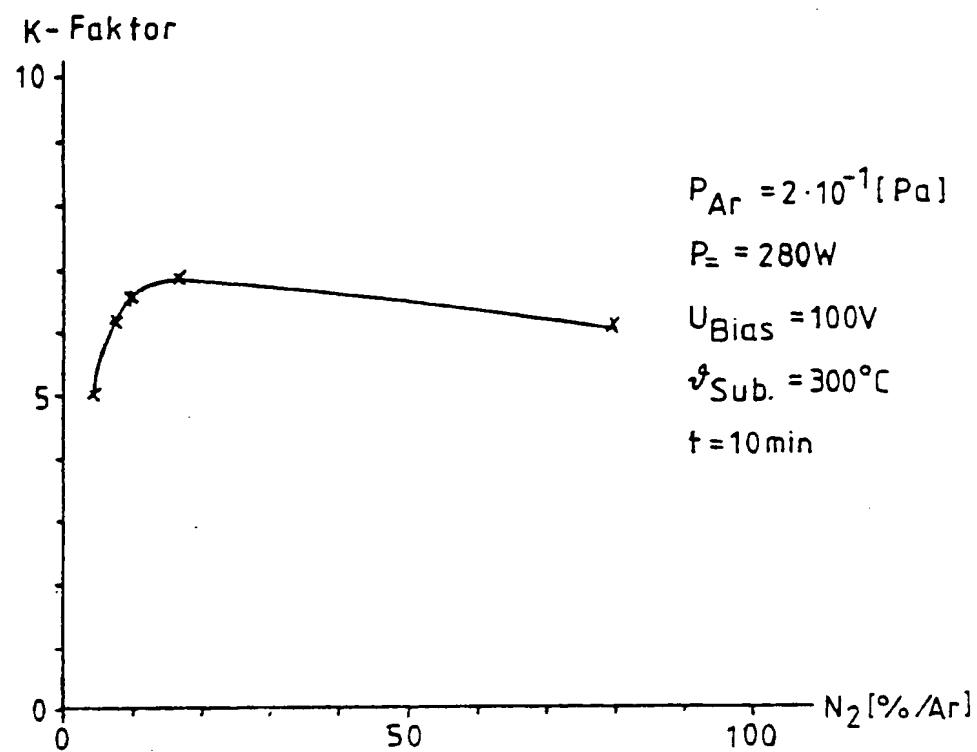
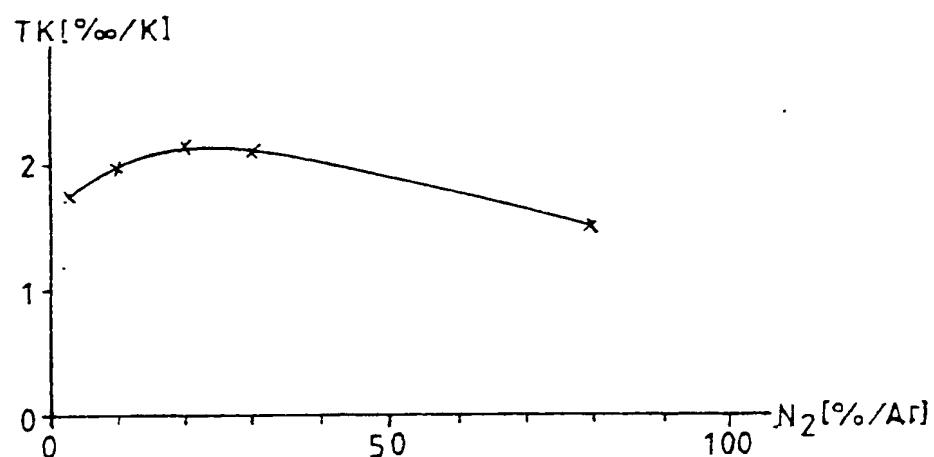
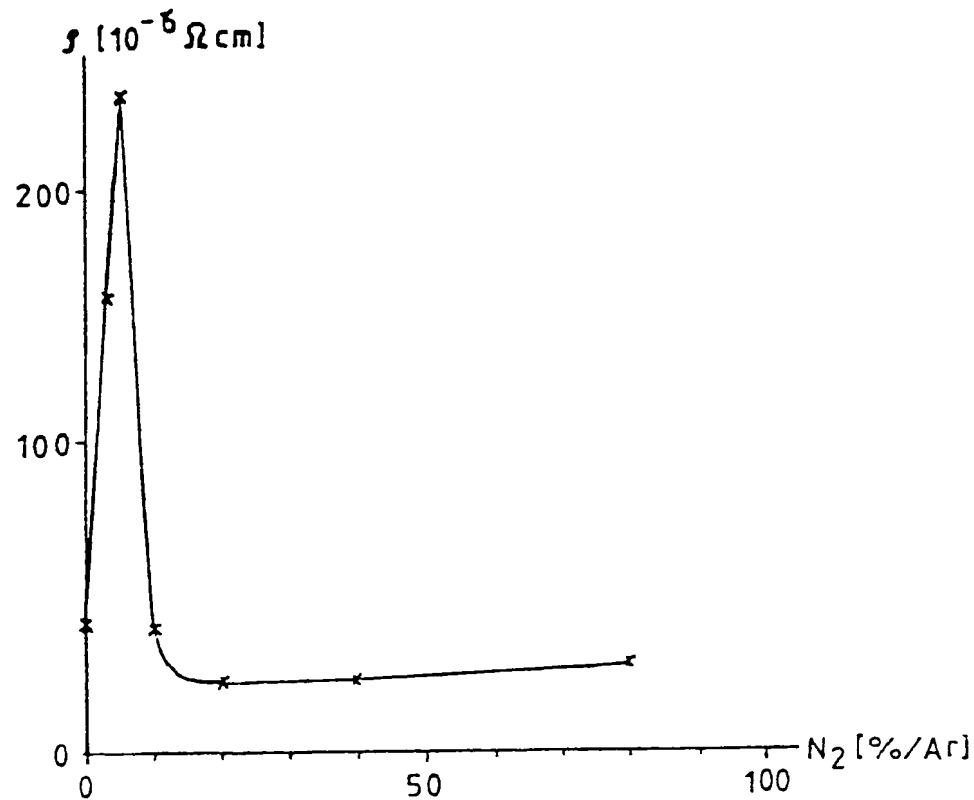


Bild 3

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

35 22 427
C 01 G 23/04
22. Juni 1985
20. Februar 1986

-15-



Argonflow 50ml/min = 100% $\geq P_{\text{Ar}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ [Pa]}$

Sputterleistung $P_s = 280 \text{ W}$

$U_{\text{Bias}} = 100 \text{ V}$

$\vartheta_{\text{Substrat}} = 300^\circ \text{C}$

Sputterzeit $t = 10 \text{ min}$

Bild 1

Partial English translation of DE 35 22 427 A1

Page 11, line 4-18

3. Pyrolytic Deposition (CVD)

Due to the high requirements made on the defined addition of oxygen, low-pressure and plasma CVD methods are to be given preference. In the event of sufficient flushing, preferably with H₂, of the reaction chamber, however, operation is possible also under normal pressure. Deposition temperatures of between 500 to 900°C with reaction gases from NH₃ (nitrogen source) or N₂ and O₂ as well as e.g. TiCl₄ as titanium source are advantageous. The ratio of partial pressures of nitrogen/oxygen is to be chosen accordingly. For the intended use, optimum layer thicknesses of 0.1 to 5µm are advantageous.

As to structuring the layers, conventional wet and dry chemical methods are suitable, such as: Wet chemical etching,

advantageously e.g. with H₂SO₄, H₂O₂ and H₂O,

plasma etching,

advantageously with Freon,

patterning and ion etching,

advantageously with argon.

....

Page 2, line 5-13 (Claim 10-12)

10. Titanium oxide nitride film as claimed in claims 1 to 9, characterised in that oxygen and nitrogen can reach the reaction chamber only via precisely dosable feed lines.
11. Titanium oxide nitride film as claimed in claims 1 to 10, characterised in that, in order to set a TCR of an amount of less than 50ppm, regulation of the flow of N₂ to approx. 5% and the flow of O₂ to approx. 0.2% of the N₂ partial pressure is advantageous.
12. Titanium oxide nitride film as claimed in claims 1 to 11, characterised in that the reaction gases must be of high purity, preferably higher than 99.99%.

Abstract

Titanium oxide nitride film for sensor applications

The electric properties of titanium oxide nitride films can be altered in a carefully directed manner by additions of nitrogen and oxygen to the deposition atmosphere. What is possible in particular as a result thereof is to alter the specific resistance, its temperature coefficient (TCR) as well as the stretch factor and its temperature coefficient (TCK) in a carefully directed manner. It is of particular relevance that the TCR can be positive (PTC) as well as negative (NTC) as well as infinitely small. Thus, the material is suitable particularly as resistor for temperature measurement and heating (PTC or NTC) as well as in the event of TCR = 0, due to the high stretch factor in addition, it is suitable as material for stretch measurement strips, e.g. for pressure and force measurement. Due to the good temperature stability, this is true up to high temperatures.